

知识介绍

手性高分子金属络合物在不对称催化中的应用

翁 文¹, 姚碧霞¹, 陈飞跃¹, 曾庆乐²

(1. 漳州师范学院化学系, 漳州 363000; 2. 中国科学院成都有机化学所, 成都 610041)

摘要:综述了手性高分子金属络合物(人工合成)在不对称催化中的应用及最新进展,参考文献 53 篇。

关键词:手性高分子; 不对称合成; 不对称催化

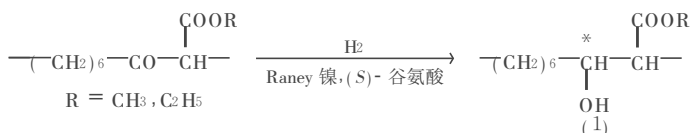
近几十年来,带有特殊官能团的聚合物—功能高分子受到了人们的广泛关注,研究领域和应用范围日益扩大。在功能高分子家族中,手性高分子与金属形成的络合物在不对称催化中的应用引起了人们的注意。实际上,生物体中起催化作用的酶很多就属于手性高分子金属络合物。本文仅就天然存在的手性高分子金属络合物在不对称催化中的应用作一综述。

1 早期研究

此方面的早期工作多是日本学者进行的^[1]。1956 年 Fuji 等将 PdCl₂ 配位吸附于天然蚕丝蛋白上,还原后作为 α-氨基酸不对称加氢的催化剂^[2]。氢化 α-乙酰氧亚胺谷酸二乙酯为 L-谷氨酸的旋光收率为 7.2%,氢化 4-苄叉基-2-甲基吡唑酮-5 为 D-苯基丙氨酸的旋光收率为 35.5%。另外,Beamer 等将金属钯负载于聚 L-氨基酸上作为催化剂进行 α-甲基肉桂酸及 α-乙酰胺肉桂酸的氢化,发现由无规的 β-型结构氨基酸作为配体得到的是右旋产物,而由 α-螺旋结构的聚氨基酸作为配体得到的却是左旋产物^[3,4]。这说明了手性高分子配位体的高级结构,即螺旋链构象在不对称催化中的重要性。

手性高分子配位体在催化中所起的不对称诱导作用可能与两个因素有关,一是不对称中心(一般指手性碳),二是螺旋链构象(但并不是所有的聚合物都具有螺旋结构^[5])。这两个因素的作用可能是互相加强的,也可能相互消减。有人曾利用聚 L-谷氨酸与 Ru(III) 形成的络合物作为催化剂进行乙酰乙酸甲酯的氢化反应,发现在无规线团状态下, D(-) 体的生成要多,而随着螺旋链含量的增加, L(+) 的收率增加^[1]。这里两个因素的手性诱导效应互相抑制。

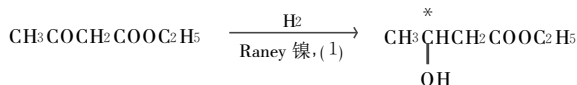
Plate 等用被 (S)-谷氨酸中毒的 Raney 镍作为催化剂,对聚 β-酮酸酯进行不对称氢化合成光学活性聚合物(1),再以 (1) 作为 Raney 镍的中毒剂,进行乙酰乙酸乙酯的不对称氢化^[6]:



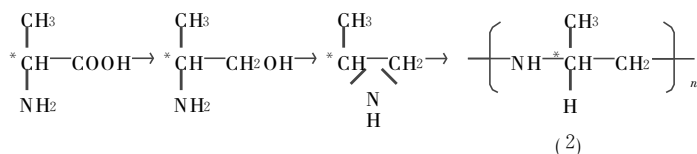
基金项目:福建省高校重点科技项目基金资助(编号 JA99210)

作者简介:翁文(1974—),福建莆田人,1998 年获中科院兰州化物所理学硕士,现在漳州师院任教。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

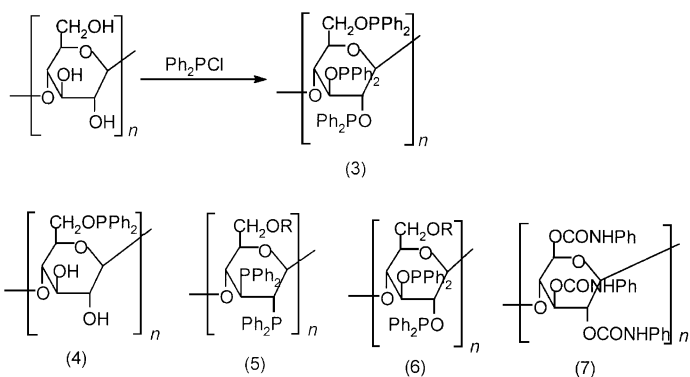


1971 年日本学者 Hirai 利用合成出来的光学活性聚(S)-甲基乙烯亚胺(2)-Ru(Ⅲ)络合物进行乙酰乙酸甲酯的不对称催化氢化,产物光学收率低,仅达 5.3%^[7]。早期的工作还涉及用纤维素衍生物负载金属钌作为催化剂进行苯甲酰甲酸、 α -乙酰胺丙烯酸的不对称还原^[8]等,但催化效果均不很理想。



2 纤维素衍生的手性高分子-金属络合物

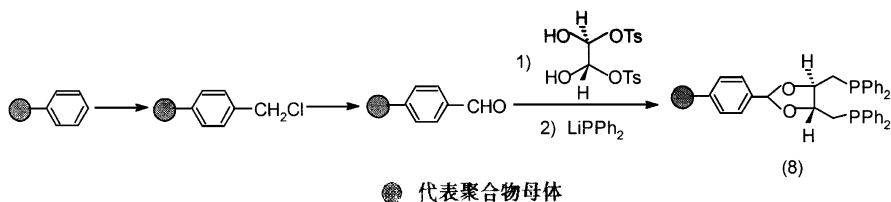
天然存在的糖类是手性池的一个重要组成部分,许多化学工作者从糖类出发合成手性膦配体等。1976 年 Kawabata 首先从纤维素出发合成了手性膦配体(3)^[9](见下式),并利用(3)与 Rh(Ⅰ)形成的络合物进行潜手性烯烃的不对称加氢,产物的光学收率最高达 38%^[10]。配体(3)的手性诱导能力不理想,被认为是基团过大,与中心金属络合能力差的原因。与之相似的配体(4)、(5)、(6)在不对称催化中的手性诱导效应也不是很好。配体(4)与 Ru 形成的络合物用于官能团烯烃的氢化,产物光学收率达 35%^[11]; (5)、(6)与 Ru 形成的络合物用于潜手性烯烃的氢化,产物的光学收率最高达 40% 及 82%^[12,13]。笔者也曾经利用涂敷在硅烷化硅胶上的三苯基氨基甲酸纤维素酯(7)与 PdCl₂形成络合物还原后作为酮类化合物的加氢催化剂,催化效果不理想,转化率及光学收率均较低^[14]。可见这类手性高分子配位体的合成策略需重新考虑。



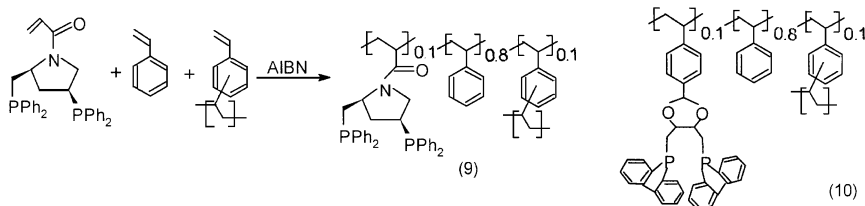
3 新近进展

3.1 应用于不对称氢甲酰化反应(AHF)

功能高分子(包括手性高分子配位体)的制备方法一般有两种:一是将功能基团接到聚合物母体上;二是将带有功能基团的单体进行聚合或共聚。Kagan 等通过往聚苯乙烯中引入活泼基团,再反应合成了一类手性高分子膦配位体^[15,16,17]:

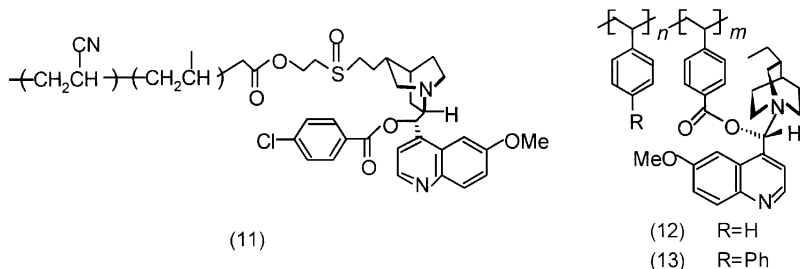


Stille 等^[18,19,20]利用手性膦单体与苯乙烯等共聚,得到一类新型的手性高分子配位体(9)与(10),它们应用于不对称氢甲酰化反应中,均显示出较好的活性。



3.2 应用于不对称双羟基化反应(AD)

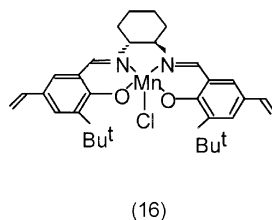
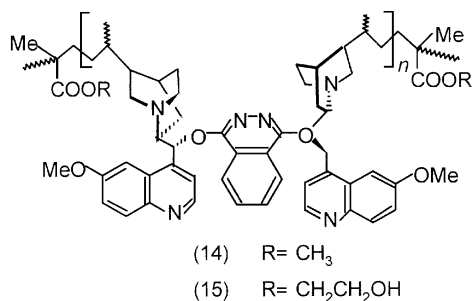
烯烃的不对称双羟基化是不对称催化反应中一个重要的组成部分,最初采用的 Sharpless 催化体系制备费用较高,为了解决催化剂重复使用问题,Sharpless^[21]首先合成了手性高分子配位体(11),其与 OsO_4 、NMO 在 1:1 的 *t*-BuOH、 H_2O 中催化烯烃双羟基化,产物收率及光学纯度均达 80% 以上。Lohray^[22,23]等通过将苯乙烯(或 4-苯基苯乙烯)与 4-乙烯基苯甲酸二氢奎尼定酯共聚获得配体(12)、(13),应用于 AD 反应中,产物收率可达 82%,ee 值可达 85%。



Nandanan 等^[24]利用乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)与含氮单体共聚合成手性高分子配位体;Pini 等^[25~27]利用 EGDMA 作交联剂,用二氢奎尼定菲基醚作单体,自由基共聚合成含氮配体,应用于 AD 反应中,产物 ee 值都在 80%~90% 间。Song 等^[28]1996 年的报道表明这方面的工作有了突破性的进展。他们合成的配体(14)、(15)应用于 AD 反应中,产物光学收率最高可达 98%。

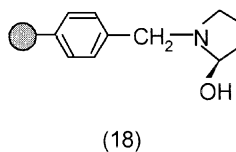
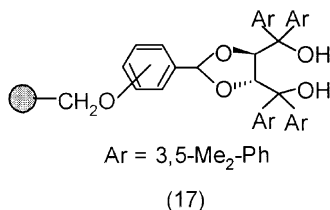
3.3 应用于不对称环氧化反应(AE)

不对称环氧化物可以立体选择或区域选择地转化为各种官能化物质,是有机合成中有用的中间体。AE 反应常用 Sharpless-Katsuki 体系、(Salen) Mn 体系等作催化剂^[29],有些工作者还将 (Salen) Mn 体系与烯烃共聚(如 16 与苯乙烯、对二乙烯基苯共聚)合成手性高分子催化剂,但 AE 反应产物 ee (ee 值为对映体过量百分率) 仅达 40% 左右^[30,31]。



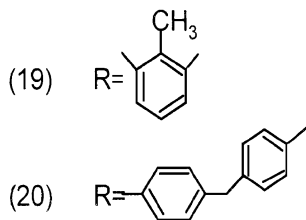
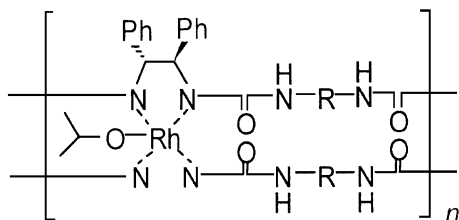
3.4 应用于不对称 Diels-Alder 反应

不对称 Diels-Alder 反应是形成手性六元环化合物的重要方法,一般在 Lewis 酸的参与下完成^[32]。Altava 等^[33,34]合成了负载在聚合物上的手性高分子配位体 (17)、(18),其与 Ti 或 Al 形成的络合物应用于不对称 D-A 反应中,产物收率均可达 95%,显示出比均相类似催化剂高的催化活性,但 ee 却均低于 40%。



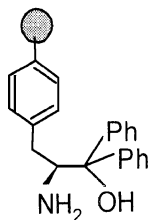
3.5 应用于不对称氢转移反应

Lemaire 等^[35,36]将 Rh(I) 沉淀于手性聚合物上制得催化剂 (19),将手性双氮配体-Rh(I) 络合物固定在聚合物上制得催化剂 (20),并将它们用于不对称氢转移反应中,得到的光学活性醇 ee 值仅为 25%,但产率高达 98%。

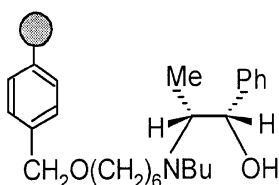


3.6 应用于羰基化合物的不对称烷基化反应中

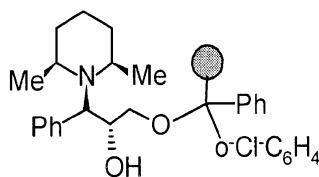
羰基化合物不对称烷基化反应生成的光学活性醇在基础合成中有很重要的应用,目前这类反应多在手性氨基醇的催化下完成^[37]。日本学者 Itsuno 于 1990 年开发了一类非常有意义的催化体系^[38],他将手性氨基醇引入交联聚苯乙烯树脂中制得催化剂 (21),再将此催化剂装入柱中,先注入醛与催化剂作用生成西佛碱,再注入 Et₂Zn 进行苯甲醛的烷基化反应,产物收率达 93%,ee 值达 86%。经过几年研究,这类催化体系(如 22, 23)应用于羰基化合物的不对称烷基化,ee 值已可达 98%以上,产率也很高,显示出了手性高分子催化剂诱人的应用前景^[39~44]。



(21)

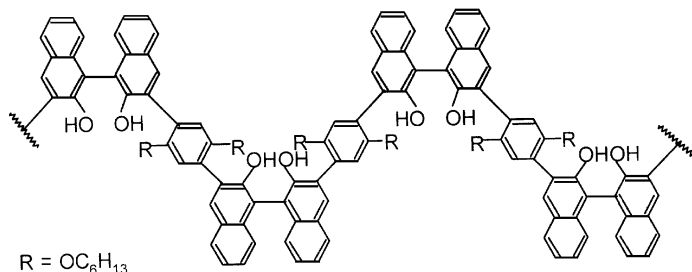


(22)



(23)

Pu 等^[45,46]则于 1997 年报道合在了一类新型的手性高分子催化剂(24),用于醛的乙基化反应,产物收率 65%~100%,ee 值小于等于 94%。



(24)

4 展望

20 世纪 90 年代是“手性的时代”^[47],不对称合成,即手性工程受到化学工作者的广泛关注^[48~51]。其中小分子手性配体与金属形成的均相络合物在工业上已有诸多应用^[52,53],然而这种催化剂也存在一些缺点,如对空气或水敏感,易失活,反应后分离回收困难等。而手性多相催化剂在工业上的应用却远不如均相不对称催化剂。可以预计,手性高分子金属络合物的出现将为手性化合物的工业化生产带来新的生机与活力。笔者以为,今后这类催化剂的合成应着重注意几个问题,一是加强机理研究,弄清一些高分子催化剂手性中心与螺旋链构象的不对称诱导能力之间的关系,并使二者的作用产生“正协同效应”;二是扩展反应体系;三是借鉴酶催化反应;四是使催化体系更能适应工业化生产,并与“原子经济”、“零开放”的新型工业思想接轨。目前国内这方面的工作与国外相差还较远,应迎头赶上。

参考文献:

- [1] 日本高分子学会高分子实验学编委会·功能高分子·李福编译·北京:科学出版社,1983,300.
- [2] Akabori S, Sakurai S, Fuji Y, et al. Nature, 1956, 178, 323.
- [3] Beamer R L, Fickling C S, Eming J H. J Pharm Sci, 1967, 56, 1029.
- [4] Beamer R L, Belding R H, Fickling C S. J Pharm Sci, 1969, 58, 1142, 1419.
- [5] 陈传福,任长玉,习复等.化学通报,1996,1,1.
- [6] Plate N, Davydova S, Kargin V, et al. Europ Polymer J, 1970, 6, 1371.
- [7] Hirai H, Furuta T. J Polymer Sci, 1971, 139, 459.
- [8] Harada K, Yoshida T. Naturwiss, 1970, 57, 131.
- [9] Kawabata Y, Tanaka W, Ogata I. Chem Lett, 1976, 213.

- [10] Yamashita M, Naoi M, Imoto H, et al. *Bull Chem Soc Jpn*, 1989, 62, 942.
- [11] Blaser H-U. *Chem Rev*, 1992, 92, 935.
- [12] Kaneda K, Yamamoto H, Teranishi S, et al. *J Mol Catal*, 1985, 29, 99.
- [13] Morrison J D. *Asymmetric Synthesis*, 1985, 5, 71.
- [14] 翁文. 新型手性多相钨催化剂的研制及其在不对称氢化反应中的应用. 兰州:中科院兰州化物所, 1998.
- [15] Dumont W, Poalin J C, Kagan H B, et al. *J Am Chem Soc*, 1973, 95, 8295.
- [16] Poalin J C, Dumont W, Kagan H B. *Compt Rend Acad Sci*, 1973, 227c, 41.
- [17] Takaishi N, Jmai H, Stille J K. *J Am Chem Soc*, 1978, 100, 264.
- [18] Stille J K. *Reactive Polymers*, 1989, 10, 165.
- [19] Parrinello G, Deschenaux R, Stille J K. *J Org Chem*, 1986, 51, 4189.
- [20] Parrinello G, Stille J K. *J Am Chem Soc*, 1987, 109, 7122.
- [21] Kim B M, Sharpless K B. *Tetrahedron Lett*, 1990, 31, 3003.
- [22] Lohray B B, Thomas A, Chirai P, et al. *Tetrahedron Lett*, 1992, 33, 5453.
- [23] Lohray B B, Nandan E, Bhushan V. *Tetrahedron Lett*, 1994, 35, 6559.
- [24] Nandan E, Sudalai A, Ravindranathan T. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38, 2577.
- [25] Pini D, Petri A, Salvadori P, et al. *Tetrahedron Lett*, 1991, 32, 5175.
- [26] Pini D, Petri A, Salvadori P. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1993, 4, 2351.
- [27] Pini D, Petri A, Salvadori P. *Tetrahedron*, 1994, 50, 1132.
- [28] Song C E, Yang J E, Lee S, et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, 7, 645.
- [29] Hosoya N, Hatayama A, Katsuki T. *Tetrahedron*, 1994, 50, 4311.
- [30] De B B, Lohray B B, Sivaram S, et al. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36, 5457.
- [31] Minutolo F, Pini D, Salvadori P. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37, 3375.
- [32] Kagan H B, Riant O. *Chem Rev*, 1992, 92, 1007.
- [33] Altava B, Burguete M I, Salvador R V, et al. *J Org Chem*, 1997, 62, 3126.
- [34] Fraile J M, Mayoral J A, Burguete M I, et al. *Tetrahedron*, 1996, 52, 9853.
- [35] Gamez P, Dunjic B, Lemaire M, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 1417.
- [36] Gamez P, Dunjic B, Lemaire M, et al. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36, 8779.
- [37] 翁文, 周宏英, 傅宏祥, 吕士杰. *有机化学*, 1998, 18, 509.
- [38] Itsuno S, Sakurai Y, Ito K, et al. *J Org Chem*, 1990, 55, 304.
- [39] Soai K, Niwa S, Watanabe M. *J Org Chem*, 1988, 53, 927.
- [40] Soai K, Niwa S, Watanabe M. *J Chem Soc Perkin Trans I*, 1989, 109.
- [41] Watanabe M, Soai K. *J Chem Soc Perkin Trans I*, 1994, 837.
- [42] Soai K, Watanabe M. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, 2, 97.
- [43] Anton U-F, Nick B, Albert M, et al. *J Org Chem*, 1998, 63, 6309.
- [44] Kragl U, Dreisbach C. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35, 642.
- [45] Huang W, Hu Q, Pu L, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 4313.
- [46] Pu L. *Acta Polymerica*, 1997, 48, 118.
- [47] Rabo J A. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995, 75(A), 1.
- [48] 吴 林, 陈耀全. *化学进展*, 1994, 4, 295.
- [49] Crosby J. *Tetrahedron*, 1991, 27, 4789.
- [50] 吕士杰, 姜茹, 傅宏祥. *分子催化*, 1994, 8(2), 151.
- [51] Sawamura M, Ito Y. *Chem Rev*, 1992, 92, 857.
- [52] Kagan H B. *Bull Soc Chim Fr*, 1988, 846.
- [53] 钱延龙, 陈新滋. *金属有机化学与催化*. 北京: 化学工业出版社, 1997, 198.

Applications of the Molecular Simulation in Designing of Organic LEDs Polymers

LIN Tong, HE Qing-guo, BAI Feng-lian

(*Organic Solid Lab, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: In this report, we simply introduce the macromolecular simulation theories and a precise simulation method-VEH method. The calculation result such as energy structure, frontier orbital energy level, energy bond and transition energy etc are correlated with the experimental determination such as conductivity, redox potential, UPS spectra, UV/VIS absorption and emission spectra photo-and thermo-stability, which are related to the properties of organic LEDs materials. The design method of new organic LEDs materials aided by molecular simulation is given and discussed.

Key words: Quantum chemistry simulation; Theoretical simulation; Organic LEDs materials; Polymer LEDs materials.

(上接第 55 页)

Recent Developments and New Applications of Chiral Macromolecular Ligand-Metal Complexes in Asymmetric Catalysis

WENG Wen¹, YAO Bi-xia¹, CHEN Fei-yue¹, ZENG Qing-le²

(*1. Department of Chemistry, Zhangzhou Teachers College, Zhangzhou 363000, China;*

2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu 610041, China)

Abstract: The applications and recent developments of chiral macromolecular ligand-metal complexes in asymmetric catalysis were reviewed. 53 references were presented.

Key words: Chiral macromolecular; Asymmetric synthesis; Asymmetric catalysis